

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



AUSLEGESCHRIFT

1212507

Nummer: 1 212 507
Aktenzeichen: F 38793 IV b/120
Anmeldetag: 18. Januar 1963
Auslegetag: 17. März 1966

1

Es ist bekannt, daß man aliphatische Kohlenwasserstoffe mit molekularem Sauerstoff oxydieren kann, z. B. Äthylen zu Äthylenoxyd. Bei diesen Oxydationsverfahren wird als Oxydationsmittel Luft oder Sauerstoff verwendet, und es wird mit einem Überschuß des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs gearbeitet. Der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff muß daher nach Entfernung der gewünschten Oxydationsprodukte im Kreislauf gefahren werden. Bei Verfahren dieser Art ist es erforderlich, die Reaktionsprodukte und die eventuell mit den Reaktionskomponenten in den Kreislauf eingeführten Inertgase teilweise oder ganz vom nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff zu trennen, da sich sonst diese Stoffe im Kreislauf anreichern und die Reaktion zum Stillstand bringen würden.

Die gewünschten Oxydationsprodukte werden meist durch Absorption mit geeigneten Lösungsmitteln oder Kondensation oder durch ähnliche Verfahren aus den Reaktionsgemischen herausgeholt. Die Oxyde des Kohlenstoffs, die bei vielen Oxydationsverfahren als Nebenprodukte entstehen, müssen mit besonderen Absorptionsmethoden entfernt werden. Für die Absorption der Kohlensäure eignen sich im allgemeinen anorganische oder organische alkalische Absorptionsflüssigkeiten. Kohlenoxyd kann mit alkalischen oder sauren Kupfersalzlösungen unter Druck herausgelöst werden. Beide Oxyde des Kohlenstoffs erfordern daher ein gesondertes Verfahren. Es ist aber auch schon vorgeschlagen worden, Kohlenoxyd zunächst an Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen mit molekularem Sauerstoff zu oxydieren und anschließend die dabei entstandene Kohlensäure zusammen mit der bei dem Oxydationsprozeß gebildeten Kohlensäure alkalisch zu absorbieren. Diese Methode erfordert ein zusätzliches, ebenfalls Sauerstoff verbrauchendes Verfahren.

Ein weiteres Problem bei den meisten Oxydationsverfahren ist die Entfernung der mit den Ausgangskomponenten hereingebrachten Inertgase. Hierher gehören die Verunreinigungen des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs, soweit sie bei der Reaktion nicht mitoxydiert werden, und bei Verwendung von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen die mit der Luft oder den Gasgemischen eingebrachten Inertgasmengen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxyden und Aldehyden durch Oxydation von niederen gesättigten oder einfach ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Gasen unter Verwendung eines Überschusses des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs und unter Kreislaufführung des nicht umgesetzten niederen Kohlenwasser-

Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxyden und Aldehyden durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Dieter Hüllstrung,
Dr. Hans Haberland, Leverkusen;
Dr. Heinrich Kunze, Köln-Stammheim;
Dipl.-Ing. Hermann Heinz, Leverkusen

2

stoffen nach Abtrennung der Hauptoxydationsprodukte gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß aus dem Kreisgas der niedere Kohlenwasserstoff durch einen hochsiedenden Kohlenwasserstoff herausgelöst wird und anschließend der in der Waschflüssigkeit gelöste niedere Kohlenwasserstoff mit der für die Oxydation des niederen Kohlenwasserstoffs zu verwendenden Luft oder dem zu verwendenden sauerstoffhaltigen Gasgemisch aus der Waschflüssigkeit ausgeblasen wird und das so erhaltene Gasgemisch nach Ergänzung der verbrauchten Bestandteile auf die Zusammensetzung des Ausgangsgases der Oxydation wieder zugeführt wird.

Bei den niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffen handelt es sich vorzugsweise um aliphatische Kohlenwasserstoffe, die bis zu 5 Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Äthylen, Propylen, Butylen, oder Kohlenwasserstoffgemische, die weitere Bestandteile enthalten, wie z. B. C₂- oder C₃-Fraktionen.

Die Absorption kann dabei unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck erfolgen. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß die Löslichkeit z. B. von Propylen in Dieselöl mit steigendem Druck stärker zunimmt, als dem Henryschen Gesetz entspricht. Daher besteht ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, die Absorption unter erhöhtem Druck durchzuführen.

Die Temperatur bei der Absorption soll möglichst tief liegen. Zweckmäßigerverweise wird man nach Möglichkeit bei Raumtemperatur arbeiten. Höhere Tem-

peraturen als 50°C sind unvorteilhaft. Unter Umständen muß die Lösungswärme durch Kühlung abgefangen werden.

Die Desorption soll möglichst bei niedrigerem Druck erfolgen als die Absorption. Arbeitet man beispielsweise bei der Absorption bei erhöhtem Druck, so wird man die Desorption vorteilhafterweise bei Normaldruck durchführen. Auch Vakuum kann angewendet werden.

Als Lösungsmittel für das erfundungsgemäße Verfahren eignen sich alle hochsiedenden unter den Bedingungen des erfundungsgemäßen Verfahrens inneren aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffe mit einem Dampfdruck kleiner als 15 Torr, vorzugsweise kleiner als 2 Torr, bei Raumtemperatur. Auch Gemische dieser Kohlenwasserstoffe sind geeignet. Am besten geeignet sind natürlich solche Kohlenwasserstoffe, die unter den Bedingungen ihrer erfundungsgemäßen Anwendung einen geringen Dampfdruck besitzen, so daß möglichst kleine Anteile in das die Desorption verlassende Gasgemisch übergehen. Falls das Gasgemisch anschließend wieder auf einen wesentlich höheren Reaktionsdruck komprimiert wird, wird ein Teil des Waschkohlenwasserstoffs wieder flüssig abschieden, so daß bei einer höheren Druckdifferenz auch ein etwas höherer Dampfdruck in Kauf genommen werden kann. Insbesondere kann man solche Lösungsmittelgemische verwenden, wie sie bei der technischen Destillation in der Erdölindustrie anfallen und daher besonders preiswert sind. Es seien hier in erster Linie Dieselöle, Heizöle und ähnliche Produkte genannt.

Das in der Absorption verwendete Lösungsmittel wird im Kreis gefahren. Verluste werden periodisch oder kontinuierlich ergänzt.

Als Gas zum Ausblasen wird vor allen Dingen Luft verwendet. Man kann aber auch andere sauerstoffhaltige Gasgemische verwenden, sofern sie sich anschließend für die Oxydation des Kohlenwasserstoffs als sauerstoffhaltiges verwenden lassen.

Zwei schwerwiegende Einwände, die gegen die Verwendung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen zum Ausblasen des niederen Kohlenwasserstoffs gemacht werden könnten, sind folgende: Einmal die Gefahr der Peroxydbildung im Waschmittel, auf der anderen Seite das Durchschreiten des explosiven Bereichs infolge des Zumischens von auszublasendem Kohlenwasserstoff zu dem sauerstoffhaltigen Ausblasgas. Daß trotz dieser Bedenken das erfundungsgemäße Verfahren durchführbar ist, geht aus den folgenden Ausführungen hervor:

Das erfundungsgemäße Verfahren sei am Beispiel der Luft als Oxydations- und Ausblasgas, des Dieselöls als Waschmittel und des Propylens als niederen zu oxydierenden Kohlenwasserstoffs erläutert. Vom Dieselöl war zu erwarten, daß es bei längerer Berührung mit Luft Peroxyde bildet und daß diese Peroxyde im Dauerbetrieb sich anreichern. In einem längeren Versuch, bei dem Dieselöl zum Ausblasen von Propylen mit Luft im Kreislauf verwendet wurde, wurde tatsächlich die Bildung von Peroxyd beobachtet. Nach einer Induktionszeit von 70 Stunden, während der kein Peroxyd nachweisbar war, stieg die Konzentration an Peroxysauerstoff in 48 Stunden auf 0,002 Mol aktiven Sauerstoff pro Kilogramm Dieselöl und sank im Verlauf weiterer 100 Stunden auf 0,0012 Mol pro Kilogramm.

Im weiteren Verlauf von mehreren 100 Stunden fand keine Veränderung des Peroxydgehaltes statt. Schwermetallionen in geringer Konzentration veränderten das Bild nicht.

Es findet also überraschenderweise keine Peroxyd-anreicherung statt.

Es ist weiterhin bekannt, daß z. B. Propylen mit Luft innerhalb gewisser Grenzen (2 bis 11% Propylen in Luft) ein explosives Gemisch bildet. Bei der Desorption wird dieser Bereich auf jeden Fall durchschritten. Für die Desorption wird man normalerweise Füllkörper- oder Bodenkolonnen verwenden. Man kann nun ohne weiteres berechnen, auf welchen theoretischen Böden dieser explosive Bereich vorliegt.

Dies wurde für das Beispiel 1 (Propylenoxydherstellung) errechnet und in die Desorptionskolonne (s. Fließschema zu Beispiel 1) an der errechneten Stelle eine Zündquelle (Bosch-Zündkerze) und eine Probenahmestelle eingebaut. Die bei laufendem Betrieb genommene Gasprobe stimmte mit der errechneten Konzentration (7 bis 9 Molprozent Propylen in Luft) überein. Dann wurde die Zündkerze eingeschaltet. Das gute Funktionieren der Zündkerze konnte beobachtet werden. Eine Explosion trat nicht ein. Der Differenzdruckmesser zeigte keine Druckschwankungen in der Desorptionskolonne. Eine Zündung des Gasgemisches während des Waschvorganges in Gegenwart des Dieselöls bleibt also überraschenderweise aus. Es besteht somit keine Gefahr.

Die Verwendung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zur Absorption des niederen wiederzugewinnenden Kohlenwasserstoffs unter anschließendem Ausblasen des Kohlenwasserstoffs mit dem für die Oxydation notwendigen Oxydationsgas ermöglicht die Verwendung von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen auch für solche Oxydationsprozesse, bei denen der zu oxydierende Kohlenwasserstoff nur teilweise umgesetzt wird und daher wiedergewonnen werden muß. Es ergibt sich also durch die Verbindung dieser zwei wichtigen Maßnahmen ein technisch wertvolles Verfahren.

Es kann zweckmäßig sein, nicht jeweils das gesamte im Kreis zurückgeföhrte Restgas von den nicht am Oxydationsvorgang beteiligten Gasen zu befreien, sondern lediglich Teilströme des zurückgeföhrten Restgases von den Inertbestandteilen zu befreien.

Beispiel 1

Das Verfahren sei an dem Beispiel der Direkt-oxydation des Propylens zu Propylenoxyd und Acetaldehyd näher beschrieben. Dabei wird das in der Figur angegebene Apparateschema verwendet.

Ein Gasgemisch von beispielsweise 45 Volumprozent und 5 Volumprozent Sauerstoff (der Rest besteht im wesentlichen aus Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd) wird über die Leitung 1 bei einem Druck von 8 atü einer Direktoxydation des Propylens zu Propylenoxyd unterworfen. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 50°C abgekühlt und dann in dem Wäscher 3 mit Wasser gewaschen. Dabei werden alle wasserlöslichen Reaktionsprodukte wie Propylenoxyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton, Acrolein, Äthylenoxyd, ein Teil der Kohlensäure u. a. herausgewaschen. Das Waschwasser fließt dann einer Destillationsanlage 4 zu, in der die einzelnen Reaktionsprodukte rein gewonnen werden. Das vom Reaktionsprodukt befreite Waschwasser fließt ganz oder teilweise der Wäsche 3 wieder zu.

Das gewaschene Gas enthält außer Propylen noch Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd u. a. Es wird bei 5 geteilt. 56% des Gases gehen bei diesem Beispiel direkt dem Umlaufkompressor 15 zu. 44% treten in den Absorber 6 ein und werden dort im Gegenstrom mit Dieselöl gewaschen. Die Menge Dieselöl (11 pro 44 g zu lösendes Propylen) ist so bemessen, daß das gesamte Propylen gelöst wird. Die Inertgase wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff u. a. gehen praktisch ungelöst hindurch, werden bei 7 entspannt und verlassen die Anlage. Das mit dem Kohlenwasserstoff beladene Dieselöl wird bei 8 entspannt und auf den Desorber 9 gegeben. Der Desorber arbeitet in diesem Beispiel bei Normaldruck. Ein Teil des gelösten Propylens ent gast sofort nach der Entspannung und strömt dem Teilstromkompressor 11 zu. Der Rest des gelösten Kohlenwasserstoffs wird mit Luft, die unten (bei 10) in den Desorber eingeblasen wird, ent gast. Die eingeblasene Luft und das gesamte entgaste Propylen werden vom Kompressor 11 wieder auf den Druck der Anlage gebracht und bei 12 dem Hauptkreislauf wieder zugegeben. Die bei 10 eingeblasene Luftp menge wird so berechnet, daß vor 12 im Teilstrom der Sauerstoffgehalt aus Explosionsgründen nicht höher als 11 Volumprozent liegt.

Bei 13 wird dann das verbrauchte Propylen ergänzt, so daß der Druck in der Anlage konstant bleibt, und bei 14 wird der Sauerstoffgehalt im Kreisgas mittels Luft auf 5 Volumprozent ergänzt.

An Stelle von Propylen kann man auch Propan oder Propylen-Propan-Gemische verwenden. Propan wird im Absorber in gleicher Weise gelöst wie Propylen.

An Stelle von Luft kann man bei 10 und 14 auch sauerstoffhaltige Gasgemische verwenden, beispielsweise Sauerstoff-Stickstoff-Gemische mit anderem Sauerstoffgehalt als in der Luft. Bei 14 kann man unter Umständen auch reinen Sauerstoff zugeben. Die Teilstrommengen müssen dann selbstverständlich entsprechend verändert werden.

Als Waschflüssigkeit für den Kohlenwasserstoff hat sich besonders Dieselöl bewährt, jedoch kann man auch andere Kohlenwasserstofffraktionen mit ähnlichem Siedebereich und ähnlicher Löslichkeit verwenden.

Das Dieselöl hat den Vorteil, daß es außerordentlich billig ist und leicht zu beschaffen ist. Es spielen daher kleine Verluste, die eventuell durch kleine Anteile leichter siedender Produkte bedingt sind, keine Rolle. Diese Mengen können durch frisches Dieselöl ergänzt werden, ohne die Rentabilität des Verfahrens zu beeinflussen. Ebenso verhält es sich bei den mit der Zeit eventuell eintretenden Verschmutzungen. Das Dieselöl wird dann teilweise oder ganz erneuert. Das verschmutzte Dieselöl kann noch seinem Heizwert entsprechend zur Energiegewinnung herangezogen werden.

Beispiel 2

Zur Herstellung von Äthylenoxyd aus Äthylen und Luft im Kreisprozeß wird ein Gasgemisch von 15,0 Volumprozent Äthylen, 9,0 Volumprozent Sauerstoff, 4,0 Volumprozent Kohlenoxyd und 72,0 Volumprozent Stickstoff, das unter einem Druck von 15 at steht, bei 250 bis 300°C über einen Silberkatalysator geleitet. Das Äthylen wird zu 40% umgesetzt, wobei in 68%iger Ausbeute Äthylenoxyd entsteht. Die Reaktionsgase werden gekühlt und einer Wasserdüse unterworfen, wodurch das entstandene Äthy-

lenoxyd, das gebildete Wasser und ein Teil des Kohlenoxyds ausgewaschen werden. Das aus der Waschkolonne austretende Gasgemisch hat die Zusammensetzung von etwa 10,1 Volumprozent Äthylen, etwa 0,8 Volumprozent Sauerstoff, etwa 8,6 Volumprozent Kohlenoxyd und etwa 80,5 Volumprozent Stickstoff. Von diesem Gasstrom wird ein Teilgasstrom von 48% abgezweigt und dem Sumpf einer Waschkolonne zugeleitet, die mit Dieselöl betrieben wird und bei dem Druck arbeitet, unter dem der Teilgasstrom steht (etwa 15 at). In dieser Waschkolonne wird das Äthylen praktisch vollständig im Dieselöl gelöst, während die restlichen Bestandteile dieses Teilgasstroms praktisch vollständig am Kopf der Waschkolonne austreten. Die Gaszusammensetzung des austretenden Gasgemisches ist also etwa 0,9 Volumprozent Sauerstoff, etwa 9,5 Volumprozent Kohlenoxyd und etwa 89,6 Volumprozent Stickstoff. Dieses Gasgemisch kann nach bekannten Verfahren vom Kohlenoxyd getrennt werden, wodurch man einen fast sauerstofffreien Stickstoff in großen Mengen erhält.

Das am Sumpf der Waschkolonne austretende Dieselöl, das mit Äthylen beladen ist, wird unter Entspannen auf Normaldruck dem Kopf einer Desorptionskolonne zugeleitet, durch die vom Boden her Luft eingeblasen wird. Die Menge an Luft wird so bemessen, daß das am Kopf der Desorptionskolonne austretende Gemisch von Äthylen und Luft einen Sauerstoffgehalt von weniger als 14 Volumprozent Sauerstoff besitzt. Das ist beispielsweise der Fall, wenn das Normalvolumenverhältnis des vom Kreisgas abgezweigten Teilstroms zu dem der eingeblasenen Luft 4,28 oder mehr beträgt.

Das am Sumpf der Desorptionskolonne austretende Dieselöl, das praktisch frei von gelöstem Äthylen ist, wird im Kreislauf über eine Pumpe wieder dem Kopf der Waschkolonne zugeleitet.

Das am Kopf der Desorptionskolonne austretende Gasgemisch wird nun auf 15 at komprimiert und hinter der Teilstromabzweigung wieder mit dem Kreisgas vereinigt. Die Gaszusammensetzung beträgt nach dieser Vereinigung etwa 14,8 Volumprozent Äthylen, 4,1 Volumprozent Sauerstoff, etwa 6,6 Volumprozent Kohlenoxyd und etwa 74,5 Volumprozent Stickstoff. In diesem unter 15 at stehenden Gasgemisch wird nun das bei der Oxydationsreaktion verbrauchte Äthylen ergänzt und so viel Luft eingeleitet, daß der Sauerstoffgehalt des resultierenden Gasgemisches 9,0 Volumprozent beträgt. Das ist beispielsweise der Fall, wenn das Normalvolumenverhältnis von der in die Desorptionskolonne eingeblasenen Luftp menge und der in den Kreisgasstrom eingedrückten Luftp menge einen Wert von höchstens etwa 0,3 besitzt.

Durch die beschriebenen Maßnahmen wird schließlich ein Gasgemisch erhalten, das nach der Menge und Zusammensetzung mit dem Gasgemisch identisch ist, das im ersten Satz dieses Beispiels genannt wurde. Das Gasgemisch wird mit Hilfe eines Umläufkompressors wieder dem Oxydationsreaktor zugeleitet.

Beispiel 3

Zur Herstellung von Acetaldehyd und Acrolein aus Butylen und Luft im Kreisprozeß wird ein Gasgemisch von 10,5 Volumprozent Butylen, 5,9 Volumprozent Sauerstoff, 7,5 Volumprozent Kohlenoxyd und 76,1 Volumprozent Stickstoff bei Normaldruck und 400 bis 450°C über einen Katalysator geleitet. Das

Butylen wird zu 6% umgesetzt, wobei in 53%iger Ausbeute Acetaldehyd und Acrolein entstehen.

Die Reaktionsgase werden gekühlt und einer Wasserwäsche unterworfen. Hierbei werden Acetaldehyd, Acrolein, das gebildete Wasser und ein Teil der entstandenen Kohlensäure ausgewaschen. Das aus der Waschkolonne austretende Gasgemisch hat eine ungefähre Zusammensetzung von 10 Volumprozent Butylen, 3,8 Volumprozent Sauerstoff, 8,8 Volumprozent Kohlendioxyd und 77,4 Volumprozent Stickstoff.

Aus diesem Gemisch wird ein Teilstrom von 13 Volumprozent der Gesamtmenge abgezweigt. Der Teilstrom wird mit Hilfe eines Kompressors auf 10 at verdichtet und bei diesem Druck dem Sumpf einer Waschkolonne zugeführt, die mit leichtem Heizöl als Waschflüssigkeit betrieben wird. Das Butylen wird hierbei praktisch vollständig in dem leichten Heizöl gelöst, während die restlichen Bestandteile des Teilstroms praktisch vollständig am Kopf der Waschkolonne austreten. Die Zusammensetzung dieses Gasgemisches beträgt 4,3 Volumprozent Sauerstoff, 9,8 Volumprozent Kohlendioxyd und 85,9 Volumprozent Stickstoff.

Das am Sumpf der Kolonne austretende leichte Heizöl, das mit Butylen beladen ist, wird unter Entspannen auf Normaldruck dem Kopf einer Desorptionskolonne zugeleitet, durch die vom Boden her Luft eingeblasen wird. Die Luftmenge wird so bemessen, daß das aus der Desorptionskolonne austretende Gasgemisch 9,3 Volumprozent Butylen enthält. Ein solches Gemisch liegt außerhalb der Explosionsgrenzen. Das Gasgemisch wird nun mit dem nicht durch die Ölwasche geführten Teil des Kreisgases vereinigt. Die Gaszusammensetzung beträgt nach dieser Vereinigung etwa 9,9 Volumprozent Butylen, etwa 5,9 Volumprozent Sauerstoff, etwa 7,5 Volumprozent Kohlendioxyd und etwa 76,7 Volumprozent Stickstoff. Wird zu diesem Gemisch nun die Menge an verbrauchtem Butylen zugegeben, so erhält man ein Gasgemisch, das nach Menge und Zusammensetzung mit dem im ersten Satz dieses Beispiels genannten Gemisch identisch ist. Das Gemisch wird über eine Gasumwälzpumpe dem Oxydationsreaktor wieder zugeführt.

Unter «leichtes Heizöl» wird hier ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verstanden, das im englischen Sprachgebrauch als »fuel oil«, speziell »Domestic No. 2« oder »Industrial No. 2« bezeichnet wird. Die Definition dieses Produkts ist in Deutschland durch DIN 51603 vom Mai 1955 gegeben, in USA. durch die »Federal Specification VV-F-815 for Burner Fuel Oil«, Grade F. S. No. 2.

Beispiel 4

Hier wurde in gleicher Weise wie bei Beispiel 3 gearbeitet, jedoch als Waschflüssigkeit n-Tetradekan $C_{14}H_{20}$ verwendet. Absorption und Desorption verliefen in gleicher Weise, wie im Beispiel 3 beschrieben. Der Verlust an n-Tetradekan (durch den Dampfdruck des Lösungsmittels) betrug nach 100 Betriebsstunden weniger als 1% der eingesetzten Waschmittelmenge.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Verwendung folgender Waschflüssigkeiten erhalten: n-Oktylbenzol $C_{14}H_{22}$, 1-Hexadecen $C_{16}H_{32}$, 1,3,5-Triäthylbenzol $C_{15}H_{18}$, n-Tetradecylcyclopentan $C_{19}H_{38}$, 1,2-Dimethylnaphthalin $C_{12}H_{12}$ und n-Oktylcyclohexan $C_{14}H_{28}$.

Alle diese Waschflüssigkeiten zeigten genügende Lösungseigenschaften und gute Oxydationsbeständigkeit und blieben unter den Arbeitsbedingungen flüssig.

Beispiel 5

Ein Gasgemisch von 35 Volumprozent Propan, 15 Volumprozent Propylen, 10 Volumprozent O_2 und 40 Volumprozent N_2 wird bei 7 atü einer Direktoxydation zu Propylenoxyd unterworfen. Das Reaktionsgas wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, abgekühlt und unter Druck gewaschen.

Das gewaschene Gas enthält vorwiegend Propan, Propylen und Stickstoff sowie etwa 4 Volumprozent CO. Die gesamte Gasmenge wird einer Absorptionskolonne zugeführt, die bei 7 atü arbeitet. Als Absorptionsflüssigkeit wird 1,6-Dimethylnaphthalin der Absorptionskolonne am Kopf zugeführt (etwa 11 pro 60 g zu lösendem Kohlenwasserstoff). Der gesamte Kohlenwasserstoff wird hierbei im Waschmittel gelöst, während CO und Stickstoff den Absorptionsturm am Kopf gasförmig verlassen. Sie können nach bekannten Methoden auf Reinprodukte aufgearbeitet werden.

Das mit dem Kohlenwasserstoff beladene 1,6-Dimethylnaphthalin wird nun über eine Pumpe dem Kopf eines Druckdesorbers zugeführt, der, ebenso wie die Absorptionskolonne, bei einem Druck von 7 atü arbeitet. Ferner mündet in den Kopf des Druckdesorbers die Kohlenwasserstoffleitung, durch die das bei der Oxydation verbrauchte Propan-Propylen-Gemisch laufend ergänzt wird. In den Sumpf des Druckdesorbers wird nun Luft von 7 atü in einer Menge eingeblasen, die bei diesem Beispiel etwa 40% des bei der Direktoxydation verbrauchten Sauerstoffs entspricht. Sie beträgt also bei etwa 10 Nm³/h Oxydationsgas etwa 2 Nm³/h. Das über Kopf austretende Gasgemisch hat damit einen Sauerstoffgehalt von etwa 10 Volumprozent. Am Sumpf des Druckdesorbers wird die Waschflüssigkeit, 1,6-Dimethylnaphthalin, abgezogen, die noch einen Teil (etwa 44 g/l) des im Absorber gelösten Propan-Propylen-Gemisches enthält. Diese Flüssigkeit wird nun in eine zweite Desorptionskolonne entspannt, die bei einem Druck von 1 atü arbeitet. In den Sumpf dieser Desorptionskolonne wird Luft von 1 atü in einer Menge eingeblasen, die bei diesem Beispiel etwa 60% des bei der Direktoxydation verbrauchten Sauerstoffs entspricht. Das sind bei etwa 10 Nm³/h Oxydationsgas etwa 3 Nm³/h Luft. Das am Kopf dieses Desorbers austretende Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch hat damit einen Sauerstoffgehalt von 10 Volumprozent. Das Gasgemisch wird auf 7 atü verdichtet, mit dem Gasstrom vereinigt, der am Kopf der ersten Desorptionskolonne austritt, und über einen Umwälzkompressor dem Oxydationsreaktor wieder zugeleitet. Das Gasgemisch besitzt die im ersten Satz dieses Beispiels genannte Zusammensetzung.

Das Waschmittel, 1,6-Dimethylnaphthalin, das aus dem Sumpf der zweiten Desorptionskolonne abläuft, wird über eine Pumpe zum Kopf der Absorptionskolonne zurückgeführt.

Beispiel 6

Zur Herstellung von Äthylenoxyd aus Äthylen und Luft im Kreisprozeß wird ein Gasgemisch von 15 Volumprozent Äthylen, 9 Volumprozent Sauerstoff, 4 Volumprozent Kohlendioxyd und 72 Volumprozent Stickstoff, das unter einem Druck von 15 at steht, bei

250 bis 300°C über einen Silberkatalysator geleitet. Das Äthylen wird zu 40% umgesetzt, wobei in 68%iger Ausbeute Äthylenoxyd entsteht. Die Reaktionsgase werden gekühlt und einer Wasserwäsche unterworfen, wodurch das entstandene Äthylenoxyd, das gebildete Wasser und ein Teil des Kohlendioxyds ausgewaschen werden. Das aus der Waschkolonne austretende Gasgemisch hat die Zusammensetzung von etwa 10,1 Volumprozent Äthylen, etwa 0,8 Volumprozent Sauerstoff, etwa 8,6 Volumprozent Kohlendioxyd und etwa 10 80,5 Volumprozent Stickstoff. Von diesem Gasstrom wird ein Teilstrom von 48% abgezweigt, auf 50 at komprimiert und dem Sumpf einer Waschkolonne zugeleitet, die mit Dieselöl betrieben wird. Pro Kilogramm Äthylen werden etwa 70 l Dieselöl zugepumpt. 15 Das Äthylen löst sich praktisch vollständig in Dieselöl, während die restlichen Bestandteile des Teilstroms am Kopf der Waschkolonne gasförmig austreten.

Das am Sumpf der Waschkolonne austretende Dieselöl, das mit Äthylen beladen ist, wird unter Entspannen auf einen Druck von 4 at dem Kopf einer Desorptionskolonne zugeleitet, durch die vom Boden her Luft eingeblassen wird. Die Menge an Luft wird so bemessen, daß das am Kopf der Desorptionskolonne austretende Gasgemisch einen Sauerstoffgehalt von weniger als 14 Volumprozent besitzt. Das Gemisch wird auf 15 at komprimiert und hinter der Teilstromabzweigung mit dem Kreisgas vereinigt. Nun wird die bei der Oxydationsreaktion verbrauchte Menge an Äthylen ergänzt und so viel Luft eingeleitet, daß der Sauerstoffgehalt des resultierenden Gasgemisches 9 Volumprozent beträgt. Das Gemisch, das damit nach Menge und Zusammensetzung mit dem im ersten Satz dieses Beispiels genannten Gasgemisch identisch ist, wird über einen Umwälzkompressor dem Oxydationsreaktor wieder zugeleitet. 35

Das am Sumpf der Desorptionskolonne austretende Dieselöl wird im Kreislauf über eine Pumpe dem Kopf der Waschkolonne wieder zugeführt.

Unter dem Produkt »Dieselöl« wird ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verstanden, das im englischen Sprachgebrauch als »high speed Diesel fuel« oder »Diesel fuel oil« bezeichnet wird. Die Definition dieses Produktes ist in Deutschland durch DIN 51601 vom Juli 1955 gegeben, in USA. durch die »Federal Specification VV-F-800 for Diesel Fuel Oil«, Grade DF-2.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenoxyden 50 und Aldehyden durch Oxydation von niederen,

5

gesättigten oder einfach ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Gasen unter Verwendung eines Überschusses des zu oxydierenden niederen Kohlenwasserstoffs und unter Kreislaufführung des nicht umgesetzten niederen Kohlenwasserstoffs nach Abtrennung der Hauptoxydationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Kreisgas der niedere Kohlenwasserstoff durch einen hochsiedenden Kohlenwasserstoff herausgelöst wird und anschließend der in der Waschflüssigkeit gelöste niedere Kohlenwasserstoff mit der für die Oxydation des niederen Kohlenwasserstoffs zu verwendenden Luft oder dem zu verwendenden sauerstoffhaltigen Gasgemisch aus der Waschflüssigkeit ausgeblasen wird und das so erhaltene Gasgemisch nach Ergänzung der verbrauchten Bestandteile auf die Zusammensetzung des Ausgangsgases der Oxydation wieder zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil des zu reinigenden Gasstromes durch die Flüssigkeitswäsche geschickt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorption des Kohlenwasserstoffs in der Waschflüssigkeit unter einem höheren Druck vorgenommen wird als die daran anschließende Desorption mit Luft oder dem sauerstoffhaltigen Gasgemisch.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Waschflüssigkeit flüssige, hochsiedende aliphatische, aromatische, alkylaromatische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet, wobei der Dampfdruck der Waschflüssigkeit bei Raumtemperatur nicht über 15 Torr liegen soll.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit Dieselöle, Heizöle oder ähnliche Erdölfraktionen verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als niedere Kohlenwasserstoffe aliphatische gesättigte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Gemische solcher mit 2 bis 5 C-Atomen verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 896 941;
deutsche Auslegeschrift Nr. 1 043 311;
USA.-Patentschrift Nr. 2 644 857.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

